

Nitrogen recovery from liquid manure or agricultural effluent

Patent number:

DE19615063

Publication date:

1997-09-11

Inventor:

BERNSTEIN FRITZ DIPL ING (DE); WIETSCHKE ROLF

DIPL CHEM (DE)

Applicant:

BIOGAS BERNSTEIN GMBH BIOTECHN (DE)

Classification:

- international:

C02F1/20; C01C1/26; C05C3/00

- european:

C02F1/20, C01C1/26, C02F1/58N, C05F3/00

Application number: DE19961015063 19960417 Priority number(s): DE19961015063 19960417

Abstract of **DE19615063**

The recovery of nitrogen during the biological treatment of liquid manure, in which ammonia is removed from the fermented manure in a stripper column containing filler particles, using pre-heated air, comprises: (1) returning some of the air leaving the stripper column directly via an internal cycle to the base of the column; (2) passing some of the air leaving the column through a torpidity reducing device and into a gas reactor, where it comes into contact with a combustion gas from a block thermal power station, forming ammonium salts, and then the condensate containing these salts is removed from the gas in a separate device and the air is returned via an external cycle to the base of the column; and (3) mixing the separated condensate with the combustion gas from the power station in a reaction vessel to form ammonium hydrogen carbonate. The ratio between the amount of gas within the internal and external cycles is 4:1. Also claimed is the apparatus for carrying out the above process.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

Patentschrift [®] DE 196 15 063 C 1

(51) Int. Cl.6: C 02 F 1/20 C 01 C 1/26

C 05 C 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT Aktenzeichen: Anmeldetag:

Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag der Patenterteilung:

11. 9.97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

BIOGAS Bernstein GmbH Biotechnologie und Umwelttechnik, 16515 Oranienburg, DE

74) Vertreter:

Bomberg, S., Pat.-Anw., 15230 Frankfurt

(72) Erfinder:

196 15 063.9-43

17. 4.96

Bernstein, Fritz, Dipl.-Ing., 16515 Oranienburg, DE; Wietschke, Rolf, Dipl.-Chem., 16515 Oranienburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> 42 43 918 A1 38 23 950 A1

Korrespondenz Abwasser, 4/94 41.Jg. S.576-584;

- (A) Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle und anderen organischen Reststoffen in bekannten Aufbereitungsanlagen und eine dazu geeignete Vorrichtung zur

Durchführung des Verfahrens. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein neuartiges Strippverfahren die Kosten für die Stickstoffaustreibung zu minimieren und die gezielte Herstellung einer vorwiegend aus Ammoniumhydrogenkarbonat bestehenden Düngemittellösung zu erreichen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die fermentierte Gülle in einer Füllkörper-Strippkolonne mittels vorgewärmter Strippluft von Ammoniak befreit wird. Dabel wird die Strippluft in einem inneren Kreislauf nach ihrem Austritt aus der Strippkolonne in diese an deren unterem Ende direkt wieder eingeführt und in einem äußeren Kreislauf nach Austritt aus der Strippkolonne über einen Dephlegmator in einen Gasreaktor geleitet, in dem sie mit Verbrennungsgas aus einem Blockheizkraftwerk unter Bildung von Ammoniumsalzen kontaktiert und dann über einen Kondensator, und nach Abtrennung des Kondensats mit den darin gelösten Ammoniumverbindungen in einer Vorlage wieder in den unteren Teil der Strippkolonne eingeleitet. Dabei wird zwischen innerem Kreislauf und äußerem Kreislauf ein Gasverhältnis von 4:1 eingestellt und das mit, Ammoniumsalzen beladene Kondensat aus der Vorlage zur Bildung von Ammoniumhydrogengasen aus dem Blockheizkraftwerk umgesetzt.

Die Vorrichtung zur ...

Patentschrift

_® DE 196 15 063 C 1

(5) Int. Cl.6: C 02 F 1/20 C 01 C 1/26 C 05 C 3/00

DEUTSCHES

PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:

196 15 063.9-43

Anmeldetag:

17. 4.96

Offenlegungstag:

Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 11. 9.97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

BIOGAS Bernstein GmbH Biotechnologie und Umwelttechnik, 16515 Oranienburg, DE

(74) Vertreter:

Bomberg, S., Pat.-Anw., 15230 Frankfurt

(72) Erfinder:

Bernstein, Fritz, Dipl.-Ing., 16515 Oranienburg, DE; Wietschke, Rolf, Dipl.-Chem., 16515 Oranienburg, DE

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

> 42 43 918 A1 38 23 950 A1 DE

Korrespondenz Abwasser, 4/94 41.Jg. S.576-584;

Werfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle und anderen organischen Reststoffen in bekannten Aufbereitungsanlagen und eine dazu geeignete Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein neuartiges Strippverfahren die Kosten für die Stickstoffaustreibung zu minimieren und die gezielte Herstellung einer vorwiegend aus Ammoniumhydrogenkarbonat bestehenden Düngemittellösung zu erreichen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die fermentierte Gülle in einer Füllkörper-Strippkolonne mittels vorgewärmter Strippluft von Ammoniak befreit wird. Dabei wird die Strippluft in einem inneren Kreislauf nach ihrem Austritt aus der Strippkolonne in diese an deren unterem Ende direkt wieder eingeführt und in einem äußeren Kreislauf nach Austritt aus der Strippkolonne über einen Dephlegmator in einen Gasreaktor geleitet, in dem sie mit Verbrennungsgas aus einem Blockheizkraftwerk unter Bildung von Ammoniumsalzen kontaktiert und dann über einen Kondensator, und nach Abtrennung des Kondensats mit den darin gelösten Ammoniumverbindungen in einer Vorlage wieder in den unteren Teil der Strippkolonne eingeleitet. Dabei wird zwischen innerem Kreislauf und äußerem Kreislauf ein Gasverhältnis von 4:1 eingestellt und das mit Ammoniumsalzen beladene Kondensat aus der Vorlage zur Bildung von Ammoniumhydrogengasen aus dem Blockheizkraftwerk umgesetzt.

Die Vorrichtung zur ...

196 15 063 C1 \mathbf{DE}

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle und anderen organischen Reststoffen in bekannten Aufbereitungsanlagen und eine dazu geeignete Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die in großen landwirtschaftlichen Betrieben anfallenden Güllemengen verursachen grundsätzlich eine Reihe von Folgeproblemen, die sich aus den Stickstoffbelastungen der Böden und des Grundwassers, dem Defizit an landwirtschaftlicher Nutzfläche im Verhältnis zum Tierbestand und den daraus resultierenden enormen Lager-

kapazitäten ergeben.

Aus der Literatur sind eine Vielzahl von Verfahren und Ausrüstungen zur Behandlung von Gülle und belasteten Abwässern bekannt, wovon ein großer Teil bisher umgesetzter Modelle mit zu hohem technischen Aufwand realisiert wurde. So sind Verfahren auf dem Markt oder in Erprobung, die mit enormen Aufwand an Grundmitteln und Energie Lösungen anstreben, die aufgrund der damit verbundenen Investitions- und Betreibungskosten von der Landwirtschaft nicht angenommen werden können.

So werden in der Fachliteratur Verfahren empfohlen, die den rückgewonnenen Stickstoff durch den Einsatz kostenaufwendiger Chemikalien in Form von Ammoniumsalzen, beispielweise Ammoniumsulfat und -phosphat, binden. Es sind aber auch zahlreiche Möglichkeiten ohne Verwendung von Fremdchemikalien bekannt.

Rautenbach, R. u. a. beschreiben in "Korrespondenz Abwasser"; 41 (1994), S. 576-584 ein Verfahren zum Ammoniakrecycling aus dem Prozeßwasser der Schlammentwässerung, bei dem bis zu 30% des abzubauenden Stickstoffs in Form von Ammonium als Prozeßwasser den Kläranlagenzulauf belastet, so daß es in einem separaten Verfahren ausgeschleust wird. Diese Ausschleusung erfolgt durch Austreiben mittels Gas (Strippung), wodurch einerseits die Ammoniakelimination mittels Strippgas und andererseits die Regenerierung des Strippgases und Überführung des NH3 in einen wiederverwertbaren Stoffstrom erfolgt. Je nach Verfahrensführung sind hierbei Hilfsstoffe, wie Natronlauge, Schwefelsäure sowie Luft und/oder Dampf erforderlich.

In DE 43 41 713 und DE 37 37 747 werden Verfahren zur Aufbereitung von Gülle beschrieben, bei denen Ammoniak aus der unfermentierten Substanz mittels Vakuumdestillation bzw. Kalkeinsatz abgetrieben wird,

wobei keine optimale Stickstoffrückgewinnung erreichbar ist.

In DE 42 43 918 und DE 38 23 950 werden Verfahren zur Aufbereitung von Gülle beschrieben, bei denen fermentierter Gülle, vorzugsweise mittels Dampf- und Luftstrippen, Ammoniak entzogen und als ein Gemisch von Ammoniumkarbonaten kondensiert wird, wobei das für die Landwirtschaft hochwertige Ammoniumhydrogenkarbonat nicht gezielt entstehen kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch ein neuartiges Strippverfahren (Turboprinzip), die Kosten für die Stickstoffaustreibung zu minimieren und die gezielte Herstellung einer vorwiegend aus Ammoni-

umhydrogenkarbonat bestehenden Düngemittellösung zu erreichen.

Gleichzeitig soll eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens entwickelt werden, die nach dem Turboprinzip eine maximale Rückgewinnung von Stickstoff realisiert und sich innerhalb bestehender Aufbereitungsanlagen zuschalten läßt.

Diese Aufgabe wird nach den verfahrenstechnischen Merkmalen des Hauptanspruchs sowie in den konstruk-

tiven Merkmalen des Nebenanspruchs gelöst.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist im Unteranspruch 2 gekennzeichnet.

Ausführungsbeispiel

Die Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß die fermentierte Gülle in einer Füllkörper-Strippkolonne mittels vorgewärmter Strippluft von Ammoniak befreit. Dabei wird die Strippluft in einem inneren Kreislauf nach ihrem Austritt aus der Strippkolonne in diese an deren unteren Ende direkt wieder eingeführt und in einem äußeren Kreislauf nach Austritt aus der Strippkolonne über einen Dephlegmator in einen Gasreaktor geleitet, in dem sie mit Verbrennungsgas aus einem Blockheizkraftwerk unter Bildung von Ammoniumsalzen kontaktiert und dann über einen Kondensator, und nach Abtrennung des Kondensats mit den darin gelösten Ammoniumverbindungen in einer Vorlage wieder in den unteren Teil der Strippkolonne eingeleitet. Dabei wird zwischen innerem Kreislauf und äußerem Kreislauf ein Gasverhältnis von 4:1 eingestellt und das mit Ammoniumsalzen beladene Kondensat aus der Vorlage zur Bildung von Ammoniumhydrogencarbonat in einem Reaktionsbehälter mit Verbrennungsgasen aus dem Blockheizkraftwerk umgesetzt.

Die mit Ammoniak beladene Strippluft reagiert im Gasreaktor mit den zugeführten Verbrennungsgasen des Blockheizkraftwerkes zu einem Gemisch von Ammoniumkarbonat, -hydrogenkarbonat und -karbamat nach

folgenden Gleichungen:

40

 $CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ Karbonat (NH₄)₂CO₃ + CO₂ + H₂O → 2NH₄HCO₃ Hydrogenkarbonat 2NH₃ + CO₂ → NH₄CO₂NH₂ Karbamat

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird durch Veränderung des Rücklaufverhältnisses am Dephlegmator und durch unterschiedliche Zuführmengen von Verbrennungsgasen aus dem Blockheizkraftwerk

eine maximale Ammoniumhydrogenkarbonat-Konzentration von 15% eingestellt.

Die in der zugehörigen Zeichnung dargestellte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus der Strippkolonne 1, als eine mit Glasfasern bestückte Füllkörperkolonne, der eine Auffangwanne 2 für die gestrippte Gulle zugeordnet ist. Im oberen Bereich der Strippkolonne 1 ist ein Dephlegmator 3, diesem ein Gasreaktor 4

DE 196 15 063 C1

und dem ein Kondensator 5 nachgeschaltet. Der Kondensator 5 ist über eine Vorlage 6 mit dem unteren Bereich der Strippkolonne 1 und mit einem Reaktionsbehälter 7 verbunden. Gasreaktor 4 und Reaktionsbehälter 7 weisen jeweils Verbindungsleitungen, einschließlich der zugehörigen Regelungs- und Absperrarmaturen, zu einem Blockheizkraftwerk 8 auf.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß durch die Kreislaufführung der Strippgase nach dem Turboprinzip eine optimale Anreicherung von Ammoniak in der Strippluft und damit ein größerer Strippeffekt und eine Verringerung der Kolonnengröße erreichbar ist und daß durch die erst nachträgliche Reaktion der Strippluft mit CO₂ im Gasreaktor und die nachfolgende Umsetzung im Reaktionsbehalter gezielt eine vorwiegend aus Ammoniumhydrogenkarbonat bestehende hochwertige Düngemittellösung herstellbar ist, wobei die Konzentration der Lösung durch Veränderung des Rücklaufverhältnisses am Dephlegmator und unterschiedliche Zuführmengen von Verbrennungsgasen aus dem Blockheizkraftwerk steuerbar ist. Außerdem werden durch die gewählten Verfahrensschritte mögliche Ablagerungen von Kesselstein (CaCO₃) in der Füllkörperkolonne 1 im Gegensatz zu ähnlichen Verfahren weitgehend vermieden und der CO₂-Anteil der Verbrennungsgase aus dem Blockheizkraftwerk reduziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Stickstoff bei der biologischen Aufbereitung von Gülle, bei dem die fermentierte Gülle in einer Füllkörper-Strippkolonne mittels vorgewärmter Strippluft von Ammoniak befreit wird. dadurch gekennzeichnet, daß die Strippluft teilweise

- in einem inneren Kreislauf nach ihrem Austritt aus der Strippkolonne in diese an deren unteren Ende

direkt wieder eingeführt wird und

— in einem äußeren Kreislauf nach Austritt aus der Strippkolonne über einen Dephlegmator in einen Gasreaktor geleitet wird, in dem sie mit Verbrennungsgas aus einem Blockheizkraftwerk unter Bildung von Ammoniumsalzen kontaktiert wird und dann über einen Kondensator, und nach Abtrennung des Kondensats mit den darin gelösten Ammoniumverbindungen in einer Vorlage wieder in den unteren Teil der Strippkolonne eingeleitet wird,

wobei zwischen innerem und äußerem Kreislauf ein Gasverhältnis von 4:1 eingestellt wird und daß das mit Ammoniumsalzen beladene Kondensat aus der Vorlage zur Bildung von Ammoniumhydrogenkarbonat in einem Reaktionsbehälter mit Verbrennungsgasen aus dem Blockheizkraftwerk umgesetzt wird. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Veränderung des Rücklaufverhältnisses am Dephlegmator und durch unterschiedliche Zuführmengen von Verbrennungsgasen aus dem Blockheizkraftwerk eine maximale Ammoniumhydrogenkarbonat-Konzentration von 15% eingestellt wird. 3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,

daß die Strippkolonne (1) aus einer mit Glasfasern bestückten Füllkörperkolonne besteht, der eine Auffangwanne (2) für die gestrippte Gülle zugeordnet ist,

daß der Strippkolonne (1) in ihrem oberen Bereich ein Dephlegmator (3), diesem ein Gasreaktor (4) und dem ein Kondensator (5) nachgeschaltet ist und der Kondensator (5) über eine Vorlage (6) mit dem unteren Bereich der Strippkolonne (1) verbunden ist,

daß die Vorlage (6) mit einem Reaktionsbehälter (7) verbunden ist und der Gasreaktor (4) und der Reaktionsbehälter (7) jeweils Verbindungsleitungen zu einem Blockheizkraftwerk (8) haben.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

45

50

55

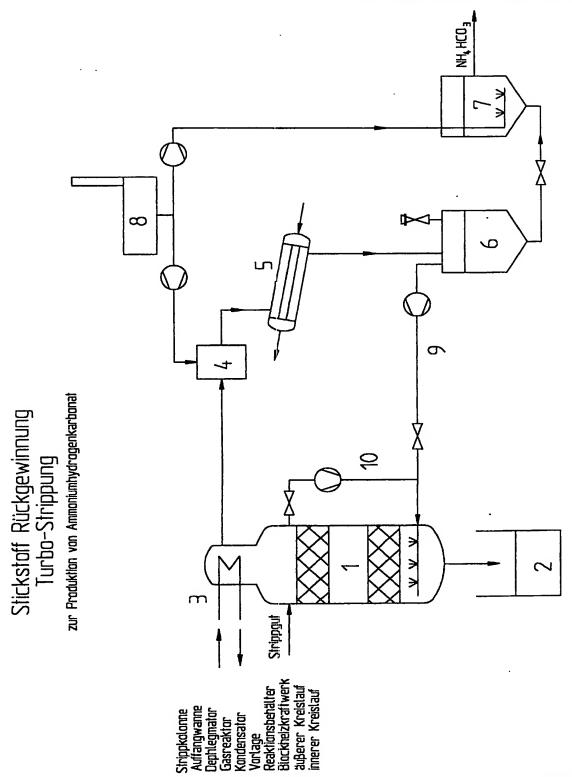
60

65

Nummer: Int. Cl.6:

DE 198 15 063 C1 C 02 F 1/20

Veröffentlichungstag: 11. September 1997



しこまよらうほうの

702 137/329